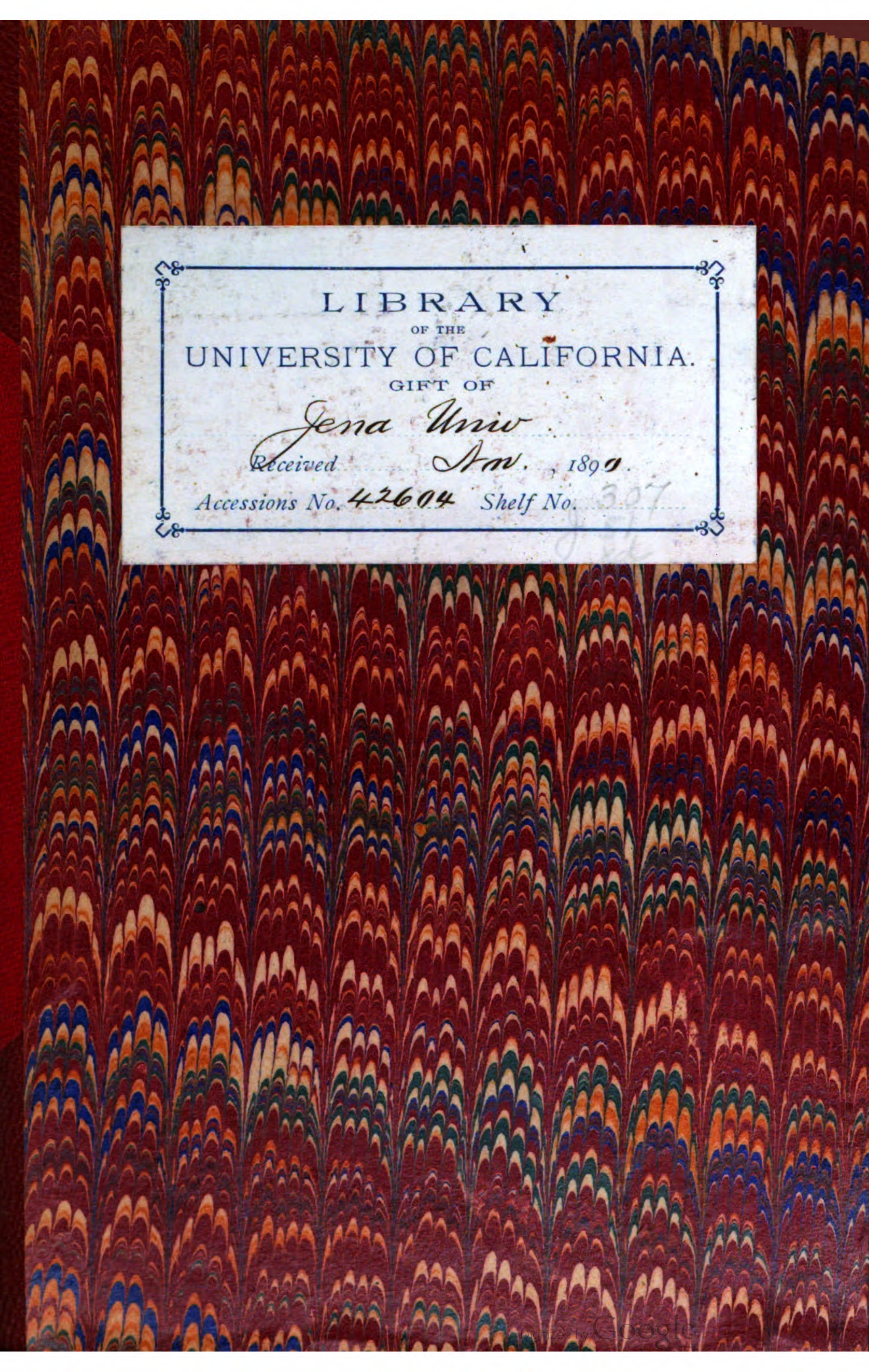


LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF CALIFORNIA.
GIFT OF
Jena Univ
Received Nov. , 1890.
Accessions No. 42604 Shelf No.



Ueber

Xylenolcarbonsäuren

und einige

Condensationsproducte,

welche der Euxanthongruppe angehören.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

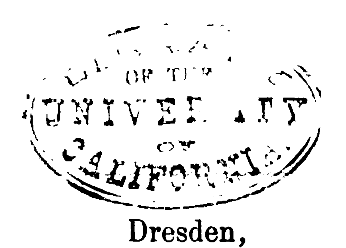
Hohen philosophischen Facultät der Grossherzogl.-Herzogl. Gesammt-Universität Jena

vorgelegt

von

Gustav Bunge

aus Cöln a. Rh.



Dresden,

Druck von B. G. Teubner.

1889.

Seinem hochverehrten Lehrer

Herrn

Hofrath Professor Dr. Schmitt

in Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Ueber Xylenolcarbonsäuren, sowie über einige Condensationsproducte, welche der Euxanthongruppe angehören.

Die von Kolbe angegebene und nach ihm benannte Synthese der Salicylsäure fand ihre Erklärung durch die Untersuchungen von Schmitt, welcher den dieser Synthese zu Grunde liegenden Reactionencomplex in seine Phasen zerlegte.[1]) Nachdem von ihm nachgewiesen worden war, dass sich trockenes Phenolnatrium durch die Einwirkung von Kohlensäure unter Druck quantitativ in salicylsaures Natrium verwandelt, lag es nahe, diese Schmitt'sche Modification der Kolbe'schen Synthese in ihrer Anwendung zu verallgemeinern.

Die vorliegende Arbeit hatte deshalb zunächst den Zweck, die Einwirkung von Kohlensäure unter Druck auf die Alkalisalze der drei isomeren Xylenole ($CH_3.CH_3.OH$, 1.3.4 — 1.2.4 — 1.4.5) zu untersuchen, die durch die Einwirkung entstandenen Säuren zu beschreiben und sie mit den auf andere Weise dargestellten Xylenolcarbonsäuren zu vergleichen.

Ferner schien es mir interessant zu sein, die der Euxanthongruppe angehörigen Condensationsproducte, welche aus den Phenylestern der Xylenolcarbonsäuren nach der Methode von Seifert[2]) entstehen, darzustellen, da der Vergleich mit den aus den Xylenolestern der Salicylsäure erhaltenen entsprechenden Condensationsproducten neue Beweise für die Constitution der Körper dieser Classe erwarten liess.

---

1) Journ. f. prakt. Chem. (2.), 31, 407.
2) Inauguraldissertation. Tübingen 1885.

Metaxylenolcarbonsäure.

Zur Darstellung der Säure diente das Kaliumsalz des Metaxylenols ($CH_3 . CH_3 . OH$ — 1.3.4). Die Lösung des Salzes wurde erhalten durch Versetzen von Metaxylenol mit der entsprechenden Menge titrirter alkoholischer Kalilauge. Die Einwirkung von Kohlensäure auf das Metaxylenolkalium verläuft nur dann quantitativ, wenn dasselbe absolut trocken ist. Da nun dieses Salz an der Luft begierig Feuchtigkeit anzieht und zerfliesst, so ist es zweckmässig, seine Darstellung in dem Autoclaven vorzunehmen, in welchem dasselbe mit flüssiger Kohlensäure eingeschlossen werden soll, weil hierdurch das Umfüllen des getrockneten Salzes vermieden wird. Zu diesem Zweck lässt man die Lösung des Metaxylenolkaliums in den Autoclaven einfliessen und destillirt den Alkohol ab. Der Rückstand bildet eine zähflüssige Masse, welche beim Erkalten erstarrt. Um das Salz vollständig trocken zu erhalten, muss man es im Vacuum langsam bis auf 200° erhitzen und mehrere Stunden dieser Temperatur aussetzen. Das Salz verliert hierbei eine beträchtliche Menge von Feuchtigkeit, bläht sich auf und bildet schliesslich eine schwach gefärbte poröse Masse.

Nach dem Erkalten wurde der Autoclave mit flüssiger Kohlensäure gefüllt und 4 Stunden lang auf 160—180° erhitzt. Das Reactionsproduct war zusammengesintert, schwach braun gefärbt und nicht mehr hygroskopisch, es löste sich in warmem Wasser ohne Kohlensäureentwickelung auf und hinterliess nur eine geringe Menge von harzigen Substanzen, welche sich leicht abfiltriren liessen. Nach Zusatz von Salzsäure schied sich die gebildete Säure in gelblichen Flocken aus. Zur weiteren Reinigung wurde die Säure in kohlensaurem Ammon gelöst, aus dieser Lösung durch Salzsäure wieder gefällt und dann in heisser verdünnter alkoholischer Lösung mit Thierkohle behandelt. Beim Erkalten der Lösung krystallisirte sie in weissen Nadeln aus. Sie zeigt den Schmelzpunkt 178°, ist sehr schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, sehr leicht in Chloroform, Alkohol und Aether lös-

lich. Die Säure verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen, sublimirt schon unter ihrem Schmelzpunkt, ihre wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine dunkelblaue Färbung.

Was die Ausbeute anbetrifft, so wurden aus 35 g Xylenol 40 g Säure erhalten, entsprechend 85 % der theoretischen Ausbeute. Bei einem anderen Versuch lieferten 40 g Xylenol 43 g Säure, entsprechend 80 % der theoretischen Ausbeute.

Zur Charakterisirung der Säure, sowie um dieselbe als Xylenolcarbonsäure zu identificiren, habe ich folgende Salze und Ester dargestellt und untersucht.

Kaliumsalz $C_9 H_9 O_3 Ka$.

Versetzt man eine Lösung der Säure in absolutem Alkohol mit der entsprechenden Menge titrirter alkoholischer Kalilauge, so fällt das in Alkohol schwer lösliche Kaliumsalz in kleinen weissen Prismen aus. Die Analyse des abfiltrirten, mit Aether ausgewaschenen und getrockneten Salzes ergab folgende Werthe: 0,124 g lieferten 0,052 g $K_2 SO_4$, entsprechend 18,8 % K; berechnet 19,1 % K.

Das

Silbersalz $C_9 H_9 O_3 Ag$

wird erhalten durch Versetzen einer ammoniakalischen Lösung der Säure mit der entsprechenden Menge Silbernitrats in wässriger Lösung. Es ist schwer löslich in kaltem, jedoch löslich in warmem Wasser, aus welchem es sich beim Erkalten in büschelförmig vereinigten Nadeln ausscheidet; es bräunt sich unter dem Einfluss des Lichts.

Die Silberbestimmung ergab folgende Werthe: Angewendete Substanz 0,2417 g, gefunden 0,0961 g oder 39,8 % Ag; berechnet 39,6 % Ag.

Methylester $C_{10} H_{12} O_3$.

Zur Darstellung des Esters wurde die Säure mit der zwölffachen Menge Methylalkohols und der dreifachen Menge Schwefelsäure 6 Stunden im Sieden erhalten. Nach dem Neutralisiren mit verdünnter Sodalösung schied sich der Ester in bräunlich gefärbten Tropfen aus, welche nach einiger Zeit erstarrten. Durch Umkrystallisiren aus heissem wenig ver-

dünnten Methylalkohol wurde der Ester rein erhalten. Er riecht aromatisch, krystallisirt aus warmen concentrirten alkoholischen Lösungen beim Erkalten in wohlausgebildeten sechsseitigen Blättchen, aus verdünnteren in flachen Nadeln, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, giebt mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung Blaufärbung und schmilzt bei 74,5°. Durch Kochen mit Natronlauge wird er in seine Componenten zerlegt.

Zur Reindarstellung des Esters kann man auch seine leichte Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen benutzen.

Die Verbrennungsanalyse ergab folgende Werthe: 0,109 g lieferten 0,267 g CO_2 und 0,0662 g H_2O, entsprechend 66,8 % C und 6,7 % H; die Formel verlangt 66,7 % C und 6,7 % H.

Der

Aethylester $C_{11}H_{14}O_3$

wurde in analoger Weise wie der Methylester dargestellt, durch Uebertreiben mit Wasserdämpfen gereinigt und mit Aether der entstandenen Emulsion entzogen. Beim Abdunsten des Aethers hinterblieb der Ester als ein farbloses Oel, welches beim Stehenlassen im Exsiccator in concentrischen Nadeln erstarrte. Er gleicht in seinen Reactionen dem Methylester, schmilzt aber schon bei 32°.

Phenylester $C_{15}H_{14}O_3$.

Zur Gewinnung des Phenylesters benutzte ich die von Nencki[1]) angegebene und von Seifert[2]) ausgearbeitete Methode, indem ich einen geringen Ueberschuss von Phosphoroxychlorid auf das geschmolzene quantitative Gemenge der Säure mit Phenol bei 130—140° einwirken liess, bis die Salzsäureentwickelung aufhörte. Das Reactionsproduct wurde mit Sodalösung neutralisirt, worauf sich der Ester in braungefärbten ölartigen Tropfen ausschied; er liess sich mit Aether ausschütteln und krystallisirte dann nach dem Verdunsten des Aethers in Nadeln, welche, auf unglasirten Thontellern getrocknet, ein weisses analysenreines Product lieferten. Aus

1) Journ. f. prakt. Chem. 25, S. 282.

2) Inauguraldissertation. Tübingen 1885.

alkoholischen Lösungen fällt der Ester bei dem Verdünnen mit Wasser in feinen Tröpfchen aus, welche eine Emulsion bilden; schichtet man jedoch vorsichtig eine alkoholische Lösung des Esters über Wasser und lässt die Flüssigkeiten langsam ineinander diffundiren, so scheidet er sich nach längerem Stehenlassen in Blättchen aus. Sein Schmelzpunkt liegt bei 67°.

Die Verbrennungsanalyse ergab folgende Werthe: 0,153 g lieferten 0,4185 g CO_2 und 0,0795 g H_2O, entsprechend 74,6 % C und 5,8 % H; die Formel verlangt 74,4 % C und 5,8 % H.

Metaxylenylester.

Er wurde in analoger Weise wie der Phenylester dargestellt und bildete eine farblose, ölartige, zähflüssige Masse, welche nicht erstarrte.

Constitution der Metaxylenolcarbonsäure.

Bei der Einwirkung von Kohlensäure unter Druck auf Alkalisalze von Phenolen kommt für den Eintritt der Carboxylgruppe nur die Ortho- und die Parastellung in Frage; da bei dem Metaxylenol das in einer Ortho- und der Parastellung befindliche Wasserstoffatom durch die Methylgruppe ersetzt ist, die Carboxylgruppe infolge dessen nicht eine dieser Stellungen einnehmen kann, so muss die Metaxylenolcarbonsäure die Constitution haben, welche sich aus dem folgenden Schema ergiebt:

CH_3, OH, CH_3 (Metaxylenol) — CH_3, OH, CH_3, $COOH$.

Metaxylenol.

Die Säure ist somit identisch mit der O-Oxymesitylensäure. Dieselbe wurde zuerst dargestellt von **Fittig** und **Hoogwerf** aus mesitylensulfonsaurem Kalium durch Erhitzen mit dem dreifachen Gewicht Kalihydrats auf 240 – 250°;[1])

1) Liebig's Annalen 150, 333.

ferner von Jacobsen, welcher die Versuche der Vorhergenannten wiederholte und die Constitution der Säure klarstellte, indem er sie durch Erhitzen mit Salzsäure unter Druck in Kohlensäure und Metaxylenol spaltete, sowie indem er dieselbe in Oxytoluylsäure überführte.[1]) Ausserdem wurde sie von Jacobsen aus Nitromesitylensäure,[2]) sowie nach der Kolbe'schen Synthese aus Metaxylenol durch Einwirkung von metallischem Natrium und Kohlensäure erhalten.[3])

Die Reactionen der von mir dargestellten Säure entsprachen den von Jacobsen gemachten Angaben. Von dem unwesentlichen Unterschied im Schmelzpunkt der Säure abgesehen, den ich 1 Grad niedriger fand, zeigte sich eine Differenz nur in dem Verhalten des Methylesters, welchen ich als einen gut krystallisirenden Körper vom Schmelzpunkt 74,5° erhielt, während er nach Jacobsen flüssig sein soll.

Orthoxylenolcarbonsäure.

Die Constitution des Orthoxylenols ($CH_3.CH_3.OH$ – 1.2.4) lässt es möglich erscheinen, dass sich aus ihm nach der Schmitt'schen Reaction unter verschiedenen Umständen zwei verschiedene Säuren bilden. Aus diesem Grunde wurden sowohl das Natrium- wie das Kaliumsalz des Xylenols der Einwirkung von Kohlensäure unter Druck und zwar bei verschieden hohen Temperaturen unterworfen.

Die Alkalisalze des Orthoxylenols wurden in derselben Weise dargestellt, wie das Kaliumsalz des Metaxylenols; es gelang jedoch schwerer, sie vollständig trocken zu erhalten. Da ich nur je 10 g des Xylenols verarbeitete, so wurden die alkoholischen Lösungen der Alkalisalze desselben in einem Glasrohr, welches an dem unteren Ende zugeschmolzen war

1) Liebig's Annalen 195, 274.
2) Berichte XI, 2055.
3) Berichte XIV, 44

und in den Autoclaven passte, eingedampft und auf die oben beschriebene Weise getrocknet.

Die durch die Einwirkung von Kohlensäure unter Druck auf die Salze des Orthoxylenols entstandenen Reactionsproducte wurden in derselben Weise wie dasjenige des Metaxylenolkaliums auf die Säure verarbeitet.

Die Versuche ergaben folgende Resultate:

1. Das Natriumsalz von 10 g Orthoxylenol wurde 6 Stunden lang der Einwirkung von Kohlensäure unter Druck bei 140° unterworfen. Es hatten sich 7 g Säure gebildet, entsprechend 51 % der theoretischen Ausbeute.

2. Das Kaliumsalz von 10 g Orthoxylenol wurde 6 Stunden lang der Einwirkung von Kohlensäure unter Druck bei 140° unterworfen. Es hatten sich 8 g Säure gebildet, entsprechend 59 % der theoretischen Ausbeute.

3. Das Kaliumsalz von 10 g Orthoxylenol wurde 3 Stunden lang der Einwirkung von Kohlensäure unter Druck bei 230° unterworfen. Es hatten sich 12 g Säure gebildet, entsprechend 88 % der theoretischen Ausbeute.

Die bei den drei Versuchen gebildeten Säuren erwiesen sich als identisch; es war mir somit nicht gelungen, aus dem Orthoxylenol nach der Schmitt'schen Methode zwei verschiedene Carbonsäuren darzustellen. Die Säure, deren Schmelzpunkt bei 199° liegt, wurde durch die Analyse ihrer Salze und Ester, von denen die folgenden dargestellt und untersucht wurden, als Xylenolcarbonsäure identificirt.

Das

Kaliumsalz $C_9 H_9 O_3 Ka$

erhält man durch Versetzen der alkoholischen Lösung der Säure mit der entsprechenden Menge titrirter alkoholischer Kalilauge; da es in Alkohol schwer löslich ist, so fällt es in kleinen weissen Prismen aus.

Die Analyse lieferte folgende Werthe: 0,247 g gaben 0,1032 g $K_2 SO_4$ oder 18,8 % K; berechnet 19,1 % K.

Das

Silbersalz $C_9 H_9 O_3 Ag$

bildet sich beim Versetzen der ammoniakalischen Lösung der Säure mit Silbernitrat; es ist unlöslich in kaltem, schwer lös-

lich in heissem Wasser. Zu seiner Darstellung versetzt man am zweckmässigsten die stark verdünnte heisse ammoniakalische Lösung der Säure mit der äquivalenten Menge verdünnter Silbernitratlösung, worauf sich das Salz beim Erkalten in weissen mikroskopischen Blättchen ausscheidet; es ist nicht lichtbeständig.

Analyse: 0,2297 g lieferten 0,091 g oder 39,6 % *Ag*; berechnet 39,6 % *Ag*.

Methylester $C_{10}H_{12}O_3$.

Man erhält den Methylester durch 6 stündiges Sieden eines Gemenges von 1 Theil Säure, 20 Theilen Methylalkohol und 10 Theilen Schwefelsäure. Der durch Neutralisiren mit Sodalösung in braunen Tropfen abgeschiedene aromatisch riechende Ester wurde zur Reinigung mit Wasserdämpfen überdestillirt; bei starkem Abkühlen klärte sich die entstandene Emulsion unter Abscheidung von Blättchen und Oeltropfen, welche nach und nach krystallinisch erstarrten. Der Ester bildet farblose Blättchen, ist löslich in Alkohol und Aether, giebt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid Blaufärbung und schmilzt bei 35°.

Die Verbrennungsanalyse ergab folgende Werthe: 0,1843 g lieferten 0,4506 g CO_2 und 0,1539 g H_2O, entsprechend 66,7 % *C* und 6,3 % *H*; berechnet 66,7 % *C* und 6,7 % *H*.

Constitution der Orthoxylenolcarbonsäure.

In dem Orthoxylenol ($CH_3 . CH_3 . OH$ — 1.2.4) ist das in der Parastellung zum Hydroxyl befindliche Wasserstoffatom durch eine Methylgruppe ersetzt, es kann infolge dessen die Carboxylgruppe nur eine der dem Hydroxyl benachbarten Stellungen einnehmen; es hätten sich also nach der Schmitt-schen Synthese zwei verschiedene Säuren bilden können:

CH_3 OH

CH_3

Orthoxylenol.

$COOH$

CH_3 OH ; CH_3 OH

CH_3 $COOH$ CH_3

I. II.

Wie schon oben bemerkt, ist es mir nur gelungen, die eine der beiden möglichen Säuren zu erhalten. Dieselbe entspricht in ihrem Schmelzpunkte und ihren Reactionen vollständig der unter dem Namen Oxyparaxylylsäure beschriebenen Säure, welcher die im Schema mit I bezeichnete Constitution zukommt.

Die Säure wurde zuerst von Reuter durch Schmelzen von Pseudocumenol mit Kaliumhydroxyd dargestellt und als Oxyxylylsäure beschrieben.[1]) Eine genauere Kenntniss derselben verdanken wir Jacobsen,[2]) welcher sie ebenfalls aus Pseudocumenol durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd erhielt und ihre Constitution durch Spalten der Säure in Orthoxylenol und Kohlensäure feststellte. Durch die Synthese der Säure nach der Schmitt'schen Methode finden die von Jacobsen auf analytischem Wege gewonnenen Resultate ihre Bestätigung.

Paraxylenolcarbonsäure.

Auch bei dem Paraxylenol ($CH_3.CH_3.OH - 1.4.5$) liegt die Möglichkeit vor, dass sich zwei verschiedene Säuren nach der Schmitt'schen Synthese bilden können. Ich versuchte deshalb in gleicher Weise wie bei dem Orthoxylenol durch

1) Berichte XI, 30.
2) Berichte XII, 436.

Modification der Bildungsbedingungen zwei verschiedene Säuren zu gewinnen.

Zur Darstellung der Alkalisalze des Paraxylenols benutzte ich das bei dem Orthoxylenol angewendete Verfahren; es gelang mir jedoch nicht, die Salze absolut trocken zu erhalten, trotzdem ich sie zunächst im Wasserstoffstrom und dann im Vacuum längere Zeit auf 200—210° erhitzte.

Die Versuche mit diesen nicht vollständig trockenen Salzen führten zu folgenden Ergebnissen:

1. Das Natriumsalz von 10 g Paraxylenol wurde 6 Stunden lang mit flüssiger Kohlensäure auf 130° erhitzt. Es hatten sich 5 g Säure gebildet, entsprechend 37 % der theoretischen Ausbeute.

2. Das Natriumsalz von 10 g Paraxylenol wurde 6 Stunden lang mit flüssiger Kohlensäure auf 180—200° erhitzt. Es hatten sich 4,5 g Säure gebildet, entsprechend 33 % der theoretischen Ausbeute.

3. Das Kaliumsalz von 10 g Paraxylenol wurde 3 Stunden lang mit flüssiger Kohlensäure auf 230° erhitzt. Es hatten sich 5 g Säure gebildet, entsprechend 37 % der theoretischen Ausbeute.

4. Das Kaliumsalz von 10 g Paraxylenol wurde 6 Stunden lang mit flüssiger Kohlensäure auf 240—250° erhitzt. Es hatten sich 4,5 g Säure gebildet, entsprechend 33 % der theoretischen Ausbeute.

Die aus den vier Versuchen resultirende Säure erwies sich in jeder Beziehung als gleichartig, es wurde somit auch bei dem Paraxylenol die Bildung nur einer Säure beobachtet.

Der Grund der schlechten Ausbeute lag darin, dass, wie schon erwähnt, die Alkalisalze des Paraxylenols nicht trocken waren. Infolge dessen enthielten die durch die Einwirkung der Kohlensäure entstandenen Reactionsproducte nicht unerhebliche Mengen von freiem Paraxylenol. Um die Säure hiervon zu trennen, wurde bei ihrer Reindarstellung insofern eine Aenderung in dem bei den beiden anderen Xylenolcarbonsäuren eingeschlagenen Verfahren nothwendig, als die ammoniakalischen Lösungen der Paraxylenolcarbonsäure zur Ent-

fernung des Xylenols mehrfach mit Aether ausgeschüttelt werden mussten.

Die Paraxylenolcarbonsäure schmilzt bei 187—188° unter Kohlensäureentwickelung, ist schwer löslich in kaltem, besser in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether uud Chloroform; sie ist flüchtig mit Wasserdämpfen, krystallisirt aus heissem verdünnten Alkohol in bis zu 10 cm langen feinen weissen Nadeln und giebt mit Eisenchlorid eine intensive blauviolette Färbung.

Zur Identificirung und Charakterisirung der Säure dienten folgende Salze und Ester derselben.

Kaliumsalz $C_9H_9O_3Ka$.

Da das Kaliumsalz auch in Alkohol leicht löslich ist, so gelingt es nicht, die Säure in alkoholischer Lösung mit alkoholischer Kalilauge als Kaliumsalz zu fällen; versetzt man jedoch die alkoholische Lösung der Säure quantitativ mit titrirter alkoholischer Kalilauge und dann mit Aether, so scheidet sich das Salz in mikroskopischen weissen Prismen aus.

Die Analyse ergab folgendes Resultat: 0,1288 g lieferten 0,0531 g K_2SO_4 oder 18,7 % K; berechnet 19,1 % K.

Silbersalz $C_9H_9O_3Ag$.

Zur Darstellung des Silbersalzes fällt man es aus der ammoniakalischen Lösung der Säure durch die berechnete Menge von Silbernitrat. Es ist etwas löslich in kaltem, leicht löslich in warmem Wasser, aus welchem es sich beim Erkalten in schönen büschelförmig gruppirten Nadeln ausscheidet; durch den Einfluss des Lichts wird es gebräunt.

Die Analyse lieferte folgende Werthe: Angewendete Substanz 0,1129 g, gefunden 0,0444 g oder 39,4 % Ag; berechnet 39,6 % Ag.

Baryumsalz $(C_9H_9O_3)_2Ba + 4H_2O$.

Das Baryumsalz bildet sich beim Kochen der Säure mit überschüssigem Baryumcarbonat; da das Salz sehr leicht löslich in warmem, leicht löslich in kaltem Wasser ist, so muss die vom ungelösten Baryumcarbonat abfiltrirte Lösung des-



selben stark eingedampft werden, worauf sich das Salz beim Erkalten in weissen glänzenden büschelförmig vereinigten Blättchen und Nadeln ausscheidet.

Die Analyse des im Exsiccator bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Baryumsalzes ergab die Anwesenheit von vier Krystallwassermolekeln. 0,1556 g lieferten $BaSO_4$ = 0,0666 g oder 25,2 % Ba; berechnet 25,4 % Ba.

Methylester $C_{10}H_{12}O_3$.

Der Methylester wurde gewonnen durch 6stündiges Sieden eines Gemenges von 1 Theil Säure, 20 Theilen Methylalkohol und 10 Theilen Schwefelsäure. Nach dem Ausfällen mit Sodalösung wurde der Ester mit Aether ausgeschüttelt und zur vollständigen Reinigung mit Wasserdämpfen destillirt. Das eine Emulsion bildende Destillat schied bei längerem Stehenlassen den Ester in langen feinen weissen Nadeln aus. Er hat einen schwach aromatischen Geruch, ist leicht löslich in Alkohol und Aether, giebt mit Eisenchlorid keine Farbenreaction und schmilzt bei 38°.

Eine Verbrennungsanalyse ergab folgende Werthe: 0,1073 g lieferten 0,2612 g CO_2 und 0,0646 g H_2O, entsprechend 66,4 % C und 6,7 % H; die Formel verlangt 66,7 % C und 6,7 % H.

Der

Phenylester $C_{15}H_{14}O_3$

entsteht in gleicher Weise wie derjenige der Metaxylenolcarbonsäure durch die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf das geschmolzene Gemenge der Säure mit Phenol. Da die Säure erst bei 187—188° schmilzt, die Temperatur während der Reaction am zweckmässigsten 140° nicht überschreitet, so wurde die Säure in der doppelten berechneten Menge von Phenol gelöst und mit der doppelten berechneten Menge von Phosphoroxychlorid bei 130—140° behandelt, bis die Salzsäureentwickelung nachgelassen hatte. Das Reactionsproduct wurde mit verdünnter Natronlauge behandelt und mit Aether extrahirt. Nach dem Verdunsten des mit Wasser ausgewaschenen, dann getrockneten Aethers blieb der Ester zurück. Er bildet eine dicke, ölartige, farblose Flüssigkeit, welche nicht erstarrt.

Eine mässig verdünnte Lösung des Kaliumsalzes der Paraxylenolcarbonsäure giebt mit Metallsalzen folgende Reactionen:

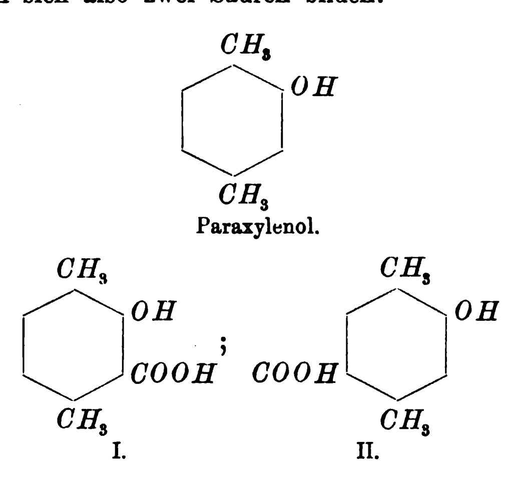
Mit Kupfersulfat fällt ein hellgrüner krystallinischer Niederschlag, der sich schwer in kaltem, leichter in warmem Wasser löst und sich dann in büschelförmig gruppirten Nadeln ausscheidet, sich aber bei längerem Kochen zersetzt.

Mit Bleinitrat fällt das Bleisalz als weisser käsiger Niederschlag schwer löslich in kaltem, löslicher in warmem Wasser, aus welchem es sich beim Erkalten in büschelförmig vereinigten Nadeln ausscheidet.

Mit Quecksilberchlorid erhält man ebenfalls einen weissen Niederschlag, der sich in warmem Wasser löst und beim Erkalten in kleinen Krystallen anschiesst.

Constitution der Paraxylenolcarbonsäure.

Wenn man die Schmitt'sche Synthese auf das Paraxylenol ($CH_3.CH_3.OH - 1.4.5$) anwendet, so tritt die Carboxylgruppe wahrscheinlich in die Orthostellung zum Hydroxyl, sie kann aber auch in die Parastellung zu demselben treten, es können sich also zwei Säuren bilden:



Bei meinen Versuchen habe ich nur eine Säure erhalten, welche alle die den Orthosäuren eigenthümlichen Eigenschaften besitzt; sie giebt mit Eisenchlorid eine blauviolette Färbung,

ist flüchtig mit Wasserdämpfen und zerfällt beim Erhitzen auf ihren Schmelzpunkt in Paraxylenol und Kohlensäure; dann liefert ihr Phenylester ein Condensationsproduct (dasselbe ist weiter unten beschrieben) aus der Körperclasse des Euxanthons, eine Reaction, welche für die Phenylester von Orthooxysäuren charakteristisch ist. Ferner bildet sich die Säure durch die Einwirkung von Kohlensäure unter Druck auf das Natriumsalz des Xylenols bei der verhältnissmässig niedrigen Temperatur von 130°; unter diesen Umständen ist bisher nur die Entstehung von Orthosäuren beobachtet worden, während sich Parasäuren viel schwieriger und nur bei Anwendung der Kaliumsalze bei bedeutend höheren Temperaturen bilden. In Erwägung dieser Thatsachen glaubte ich für die Paraxylenolcarbonsäure die Orthostellung der Carboxylgruppe zum Hydroxyl annehmen zu dürfen; es kommt ihr somit die im Schema mit I bezeichnete Constitutionsform zu.

Die von Oliveri[1]) durch die Einwirkung von Kohlensäure und metallischem Natrium auf Paraxylenol dargestellte Säure ist von demselben wenig untersucht worden; auch hat er keine Constitutionsformel für dieselbe aufgestellt. Seine Angabe über die Krystallform, Löslichkeit, die Farbenreaction mit Eisenchlorid, Form und Krystallwassergehalt des Barytsalzes der Säure stimmen mit meinen Resultaten überein; während ich jedoch den Schmelzpunkt der Säure bei 187—188° fand, giebt er an, dass derselbe bei 137° liegt.

Da ich es für wahrscheinlich hielt, dass diese Differenz auf einem Druckfehler beruhe, so wiederholte ich den von Oliveri angestellten Versuch und stellte die Säure nach der Kolbe'schen Methode dar. In der That zeigte die auf diese Weise erhaltene Säure dasselbe Aussehen, Verhalten und denselben Schmelzpunkt wie die meinige, sie muss somit als identisch mit derselben angesehen werden.

---

1) Gazzetta chimica italiana XII, 166.

Condensationsproducte, welche der Euxanthongruppe angehören.

Das Diphenylenketonoxyd ist die Muttersubstanz der Körperclasse des Euxanthons, und zwar muss letzteres nach den Arbeiten von Salzmann und Wichelhaus[1]) und von Graebe und Ebrard[2]) als Dioxyderivat des ersteren betrachtet werden. Die Frage nach der Constitution der Körper dieser Classe bietet ein bedeutendes Interesse, weil mit ihrer Lösung die Möglichkeit der synthetischen Darstellung des Euxanthons verbunden ist; sie ist infolge dessen vielfach bearbeitet und in verschiedenem Sinne beantwortet worden.

Zuerst gab man dem Diphenylenketonoxyd die Structurformel, die in dem Namen ihren Ausdruck fand:

$$CO \begin{matrix} \diagup C_6H_4 \diagdown \\ \diagdown C_6H_4 \diagup \end{matrix} O.$$

Diese Annahme wurde von Spiegler[3]) angegriffen, weil das Diphenylenketonoxyd nicht die für das Vorhandensein eines Ketonsauerstoffes charakteristischen Condensationsproducte mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin lieferte. Nach seiner Ansicht ist der Körper das Lakton einer Oxydiphenylcarbonsäure:

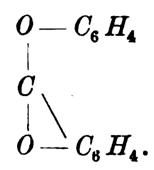
$$\begin{matrix} CO - C_6H_4 \\ | \quad\quad | \\ O - C_6H_4. \end{matrix}$$

Diese Ansicht wurde durch die von Richter[4]) aus orthophenylbenzoesaurem Natron und Phosphoroxychlorid ausgeführte synthetische Darstellung des Diphenylenketonoxyds wahrscheinlich gemacht; infolge dessen schlugen Bistrzycki und v. Kostanecki[5]) vor, dasselbe mit Diphenylcarbolakton zu bezeichnen.

---

1) Berichte X, 1403.
2) Berichte XV, 1677.
3) Berichte XVII, 808.
4) Journ. f. pr. Ch. XXVIII, 278.
5) Berichte XVIII, 1984.

Dann folgte die Arbeit von Graebe und Feer[1]) über die Euxanthongruppe; wir finden in derselben eine ausführliche Zusammenstellung der für und wider die beiden vorgenannten Anschauungen sprechenden Gründe, ferner den Vorschlag einer neuen Constitutionsformel:



Schliesslich lieferte Graebe und Bohn[2]) den Nachweis, dass Orthophenylbenzoesäure nicht in Diphenylenketonoxyd übergeht, und Graebe[3]) zeigte dann, dass sich dasselbe quantitativ aus der Phenylsalicylsäure durch Wasserabspaltung bildet; es war dies ein entscheidender Beweis für die Richtigkeit der Ketonformel.

Nachdem von Seifert[4]) in dem Dresdener Laboratorium die Beobachtung gemacht worden war, dass der Phenylester der Salicylsäure in Phenol, Kohlensäure und Diphenylenketonoxyd zerfällt, wenn man ihn längere Zeit im Sieden erhält, konnte man erwarten, dass sich diese Reaction auch auf andere mit Phenolen esterificirte Oxycarbonsäuren anwenden lasse, und es wurden in der That von Graebe und Feer,[5]) ferner von Dobrzycki[6]) einige Körper der Euxanthongruppe auf diese Weise erhalten.

Bei der Darstellung der folgenden Körper ging ich einerseits von der Absicht aus, die Methode von Seifert zur Gewinnung von Diphenylenketonoxyd auf andere Körper der Euxanthongruppe auszudehnen; andererseits machte ich es mir zur Aufgabe, durch Vergleiche neue Beweise für die Ketonformel des Diphenylenketonoxyds zu erbringen. Hierzu schie-

1) Ber. XIX, 2607.
2) Ber. XX, 2331.
3) Ber. XXI, 501.
4) Inauguraldissertation. Tübingen 1885.
5) Ber. XIX, 2611.
6) Inauguraldissertation. Rostock 1887.

nen sich mir zunächst die dimethylirten und tetramethylirten Diphenylenketonoxyde zu eignen.

1. Dimethyldiphenylenketonoxyd aus dem Phenylester der Metaxylenolcarbonsäure.

Zu seiner Darstellung wurde der Phenylester der Metaxylenolcarbonsäure längere Zeit im Sieden erhalten, wobei eine lebhafte Kohlensäureentwickelung stattfand. Der Phenylester wurde gewonnen nach der bei der Metaxylenolcarbonsäure beschriebenen Methode. Bei mehrfacher Darstellung konnte eine Vereinfachung des Verfahrens eintreten, weil nach der Einwirkung des Phosphoroxychlorids auf das quantitative Gemenge der Säure mit Phenol der Ester als helle Flüssigkeit auf der specifisch schwereren Phosphorsäure, die sich bei der Reaction bildet, abschied und einfach abzugiessen war. Nach dem Abdunsten des überschüssigen Phosphoroxychlorids wurde er ohne weitere Reinigung verarbeitet.

Die durch längeres Sieden des Phenylesters erfolgte Reaction verlief nach folgender Gleichung:

$$2 C_{15} H_{14} O_3 = C_{15} H_{12} O_2 + CO_2 + C_6 H_5 (OH) + C_6 H_3 (CH_3)_2 OH.$$

Das Reactionsproduct bildete eine dunkel gefärbte dicke Flüssigkeit, welche der Destillation unterworfen wurde; zunächst ging Phenol über, dann Metaxylenol, welche durch ihre Siedepunkte nachgewiesen werden konnten; dann stieg die Temperatur plötzlich über 360° und es destillirte eine geringe Menge einer gelblich gefärbten Flüssigkeit, welche bei längerem Stehen im Exsiccator erstarrte. Der grösste Theil des Retorteninhalts zersetzte sich unter Verkohlung. Zum Gelingen der Reaction ist es unbedingt erforderlich, die Destillation möglichst schnell in kleinen Retorten vorzunehmen. Die von mir dazu verwendeten hatten einen Inhalt von ungefähr 5 cc. Bei der anfänglichen Benutzung grösserer Retorten war es mir nicht möglich, das Condensationsproduct unzersetzt zu destilliren. Zur Reinigung von den zuerst übergegangenen Phenolen wurde das Destillat in alkoholischer

Kalilauge gelöst und dann in der Hitze mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt; beim Erkalten schied sich das Condensationsproduct in Nadeln ab. Dieses Verfahren wurde mehrfach wiederholt, zuletzt ohne Zusatz von Alkali, bis die Substanz den constanten Schmelzpunkt 130° zeigte; jedoch ist es schwer, denselben scharf zu bestimmen, weil die Substanz vor dem Schmelzen erweicht. Ich gebe hier, sowie bei den weiter unten beschriebenen Körpern, welche sich ähnlich verhalten, stets die Temperatur als Schmelzpunkt an, bei welcher dieselben vollständig geschmolzen eine klare Flüssigkeit bilden.

Das Condensationsproduct krystallisirt in langen, zu wolligen Flocken vereinigten, schwach gelblich gefärbten Nadeln, ist unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Alkohol und Aether, in Schwefelsäure mit gelber Farbe und intensiver blaugrüner Fluorescenz. Diese Reaction, welche auch Graebe[1]) erwähnt, zeigen sämmtliche von mir untersuchte Condensationsproducte der Euxanthongruppe, für welche sie somit charakteristisch zu sein scheint.

Die Analyse bestätigte die Annahme, nach welcher das gebildete Condensationsproduct als dimethylirtes Diphenylenketonoxyd oder genauer m. Xylenylen-Phenylenketonoxyd anzusehen ist.

Sie ergab folgende Werthe: 0,1325 g lieferten 0,3915 g CO_2 oder 0,0691 g H_2O, entsprechend 80,6 % C und 5,8 % H; berechnet 80,4 % C und 5,4 % H.

Es ist anzunehmen, dass bei der Condensation die Bindung der Kerne an den beiden die Carboxyl- und die Hydroxylgruppe tragenden Kohlenstoffatomen stattfindet; die Constitution des Körpers würde sich hiernach aus folgendem Schema ergeben:

CH_3 (oben), CH_3 (links), OH, $COO-$; Ester.

CH_3 (oben), CH_3 (links), $-O-$, $-CO-$; Condensationsproduct.

1) Ber. XIX, 2612.

Die Carbonylgruppe steht in der Metastellung zu den beiden Methylgruppen. Zum Vergleich diente das folgende Condensationsproduct:

2. Dimethyldiphenylenketonoxyd aus dem m. Xylenylester der Salicylsäure.

Die Darstellung des Esters sowie des Condensationsproductes erfolgte nach dem bei dem vorhergehenden Präparate angewendeten Verfahren. Der Ester bildet eine dickflüssige, farblose, schwach aromatisch riechende Substanz; der Schmelzpunkt des Condensationsproducts liegt bei 130°, es ist in Farbe, Aussehen und seinen Reactionen dem vorher beschriebenen durchaus ähnlich.

Die Analyse ergab folgende auf Dimethyldiphenylenketonoxyd stimmende Werthe: 0,0905 g lieferten 0,2674 g CO_2 und 0,048 g H_2O, entsprechend 80,1 % C und 5,9 % H; die Formel verlangt 80,4 % C und 5,4 % H.

Wenn man annimmt, dass die Condensation in derselben Weise verläuft wie bei dem vorhergehenden Körper, so musste dieselbe zu folgendem Product führen:

$C_6H_4(OH)-COO-C_6H_3(CH_3)_2$; $C_6H_4\begin{matrix}-O-\\-CO-\end{matrix}C_6H_2(CH_3)_2$.

Ester. Condensationsproduct.

Die Carbonylgruppe steht in der Parastellung zu der einen, in der Orthostellung zu der andern Methylgruppe. Es war somit zu erwarten, dass die beiden m. Xylenylen-Phenylenketonoxyde isomer sein würden. Eigenthümlicher Weise zeigten sich dieselben aber in Aussehen, Schmelzpunkt und Verhalten so ähnlich, dass ich sie für identisch hielt. Diese Thatsache veranlasste mich zu dem Versuche, zwei Tetramethyldiphenylenketonoxyde, bei welchen ein ähnlicher Isomeriefall anzunehmen ist, darzustellen und zu untersuchen.

3. Tetramethyldiphenylenketonoxyd aus dem m. Xylenolester der m. Xylenolcarbonsäure.

Der Ester und sein Condensationsproduct wurden auf die oben beschriebene Weise gewonnen. Das Condensationspro-

duct bildete lange in Flocken vereinigte Nadeln, welche schwach gelblich gefärbt waren; sein Schmelzpunkt lag bei 192—193°; es war unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Alkohol und Aether und zeigte in schwefelsaurer Lösung blaugrüne Fluorescenz.

Die Analyse bestätigte die Voraussetzung, nach welcher die Bildung eines Tetramethyldiphenylenketonoxyds oder eines Dimetaxylenylenketonoxyds zu erwarten war: 0,1108 g lieferten 0,3287 g CO_2 und 0,0627 g H_2O, entsprechend 80,9 % C und 6,3 % H; berechnet 80,95 % C und 6,3 % H.

Die Constitution des Condensationsproductes ergiebt sich aus folgendem Schema:

CH_3, OH, CH_3, $COO-$, CH_3, CH_3 ; CH_3, $—O—$, CH_3, CH_3, $-CO-$, CH_3.

Ester.   Condensationsproduct.

Der Körper ist in seiner Structur unsymmetrisch; in dem einen Kern befindet sich die Carbonylgruppe zu den beiden Methylgruppen in der Metastellung, in dem andern zu einer Methylgruppe in der Orthostellnng zu der andern in der Parastellung. Zum Vergleich diente das auf die folgende Weise dargestellte Tetramethyldiphenylenketonoxyd.

4. Tetramethyldiphenylenketonoxyd aus der m. Xylenolcarbonsäure.

Da es mir darauf ankam, ein symmetrisch constituirtes Tetramethyldiphenylenketonoxyd darzustellen, so benutzte ich zu seiner Gewinnung die von Perkin[1]) angegebene Methode. Freie Metaxylenolcarbonsäure wurde während 6 Stunden mit eiuem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid erhitzt und dann der Destillation unterworfen. Nachdem Essigsäure und Anhydrid übergegangen waren, stieg der Siedepunkt der Flüssigkeit rapid über 360°; es destillirte hierauf eine geringe Menge eines gelblich gefärbten Oeles, der Rest, welcher den

1) Ber. XVI, 339.

bedeutend grösseren Theil des Retorteninhalts bildete, verkohlte, ohne überzugehen. Das Destillat wurde in derselben Weise behandelt, wie die bei der Destillation der Phenylester übergegangenen Reactionsproducte, und lieferte einen Körper, welcher bei 192—193° schmolz und auch in Krystallform, Aussehen und Reactionen vollständig dem aus dem Metaxylenolester der Metaxylenolcarbonsäure dargestellten Condensationsproduct glich.

Die Analyse ergab folgende auf Dimetaxylenylenketonoxyd stimmende Werthe: Angewendete Substanz 0,1021 g, gefunden 0,3072 g CO_2 und 0,0561 g H_2O, entsprechend 81,2 % C und 6,05 % H; berechnet 80,95 % C und 6,3 % H.

Es ist anzunehmen, dass bei der Condensation der Säure das Carbonyl an die Stelle der Carboxyle, der Sauerstoff an die Stelle der Hydroxyle tritt.

CH_3 — OH — CH_3 — $COOH$ CH_3 — OH — $COOH$ — CH_3;

CH_3 — CH_3 — O — CO — CH_3 — CH_3.

Condensationsproduct.

Es muss also ein symmetrisches Condensationsproduct entstehen, in welchem das Carbonyl in beiden Kernen zu den beiden Methylgruppen in der Metastellung steht, welches infolge dessen isomer mit dem andern Dimetaxylenylenketonoxyd ist. Thatsächlich aber sind sich dieselben in Aussehen und Schmelzpunkt so ähnlich, dass man geneigt ist, sie für identisch zu halten. Die beiden Tetramethyldiphenylenketonoxyde zeigten somit dasselbe Verhalten, wie die beiden Dimethyldiphenylenketonoxyde. Die Annahme der Gleichheit je zweier Verbindungen würde der Ketonoxydformel nicht entsprochen haben, sie würde sich nur durch die dritte von Graebe[1]) vorgeschlagene Formel haben erklären lassen. Das

1) Ber. XIX, 2609.

Ergebniss der Untersuchung des folgenden Condensationsproductes widerspricht jedoch der Möglichkeit dieser Constitutionsformel; wir müssen also annehmen, dass durch den vorliegenden Isomeriefall der Charakter der Verbindungen so wenig alterirt wird, dass wir weder im Aussehen, noch in dem Schmelzpunkte einen Unterschied zwischen denselben erkennen können.

5. Isobutyldiphenylenketonoxyd aus dem p. Isobutylphenylester der Salicylsäure.

Die Bildung des Esters und seines Condensationsproductes erfolgte auf die bei den vorhergehenden Präparaten beschriebene Weise nach der Formel:

$$2 C_{17} H_{18} O_3 = C_{17} H_{16} O_2 + C_6 H_5 (OH) + C_6 H_4 (C_4 H_9) OH + CO_2.$$

Das Destillat wurde in alkalihaltigem Methylalkohol gelöst und mit Wasser versetzt; bei längerem Stehen schieden sich aus der Lösung Krystalle aus, welche mit Methylalkohol gewaschen, dann mehrmals aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisirt wurden. Das auf diese Weise gereinigte Condensationsproduct bildet prachtvoll ausgebildete derbe, bernsteingelbe glänzende Krystalle, welche monosymmetrisch sind;[1]) es zeigt den Schmelzpunkt 114°, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether und zeigt die charakteristische blaugrüne Fluorescenz in der gelb gefärbten schwefelsauren Lösung.

Die Analyse ergab folgende auf Isobutyldiphenylenketonoxyd stimmende Werthe: 0,162 g lieferten 0,479 g CO_2 und 0,092 g H_2O, entsprechend 80,6 % C und 6,3 % H; berechnet 80,9 % C und 6,35 % H.

Die Constitution des Isobutyldiphenylenketonoxyds ergiebt sich aus folgendem Schema:

OH C_4H_9 ; —O— C_4H_9

COO— —CO—

Ester. Condensationsproduct.

1) Ich verdanke diese Mittheilung Herrn Prof. Kalkowsky zu Jena, welcher die Krystalle gemessen hat und das Resultat seiner Untersuchungen an anderer Stelle zu veröffentlichen beabsichtigt.

Die Carbonylgruppe befindet sich in der Parastellung zu der Isobutylgruppe. Zum Vergleich diente das von Dobrzycki[1]) aus dem Phenylester der Paraisobutylsalicylsäure dargestellte Isobutyldiphenylenketonoxyd, dessen Constitution das folgende Schema erklärt:

Ester. Condensationsproduct.

Die Carbonylgruppe befindet sich in der Metastellung zu der Isobutylgruppe. Soll also die Oxyketonformel richtig sein, so müssen die beiden Isobutyldiphenylenketonoxyde nicht gleich, sondern isomer sein. Dieses ist in der That der Fall. Der Schmelzpunkt des von Dobrzycki dargestellten Condensationsproductes liegt bei 158°, während derjenige des meinigen bei 114° liegt; auch in dem Aussehen ihrer Krystalle sind dieselben durchaus verschieden. Ich glaube in dieser Thatsache einen directen Beweis für die Richtigkeit der Oxyketonformel erblicken zu dürfen; denn nehmen wir die dritte von Graebe vorgeschlagene Formel an, so mussten aus den beiden Estern unter gleichen Bildungsbedingungen identische Körper entstehen, wie sich aus folgendem Schema ergiebt:

Phenylester der p. Isobutylsalicylsäure.

P. Isobutylphenylester der Salicylsäure.

Zum Nachweis, dass die Carbolaktonconstitutionsformel sich nicht auf die Körperclasse des Euxanthons anwenden lasse, sehienen mir die vom p. Xylenol derivirenden Condensationsproducte geeignet zu sein.

1) Inauguraldissertation. Rostock 1887.

6. Dimethyldiphenylenketonoxyd aus dem Phenylester der p. Xylenolcarbonsäure.

Aus dem Phenylester der Paraxylenolcarbonsäure bildet sich in analoger Weise, wie aus dem Phenylester der Metasäure ein Condensationsproduct. Die Ausbeuten sind sehr schlecht, da das Destillat verunreinigt ist durch Substanzen, welche durch die Verkohlung des Retorteninhalts entstehen und sich durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol nur schwer entfernen lassen. Nach ungefähr 15maligem Umkrystallisiren zeigte das Condensationsproduct den constanten Schmelzpunkt 120—121°; es bestand aus verfilzten ungefärbten Nadeln und zeigte das nämliche Verhalten gegen Lösungsmittel, wie die übrigen untersuchten Condensationsproducte. Leider war es mir nicht möglich, genügendes Material für eine Analyse zu beschaffen, da selbst das Destilliren im Vacuum keine bessere Ausbeute lieferte, und ausserdem das häufige Umkrystallisiren einen bedeutenden Verlust bedingte.

Bei der Annahme, dass der Phenylester der Parasäure das den übrigen Phenylestern analoge Verhalten zeigt, wird das Condensationsproduct als p. Xylenylenphenylenketonoxyd zu bezeichnen sein und die folgende Constitution haben:

CH_3 ... CH_3

$COO-$; $-CO-$

OH ... $-O-$

CH_3 ... CH_3

Ester. Condensationsproduct.

Das Carbonyl steht zu der einen Methylgruppe in der Ortho-, zu der andern in der Metastellung. Zum Vergleich diente das folgende aus dem p. Xylenolester der Salicylsäure gewonnene Condensationsproduct.

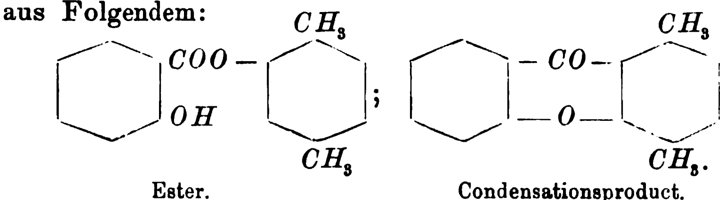
7. Dimethyldiphenylenketonoxyd aus dem p. Xylenylester der Salicylsäure.

Die Darstellung des Esters und seines Condensationsproductes und die Reinigung desselben erfolgte auf dieselbe Weise, wie bei dem vorhergehenden Präparate. Der Körper bestand aus verfilzten ungefärbten Nadeln und schmolz bei 120—121°,

er zeigte somit denselben Schmelzpunkt, wie das aus dem Phenylester der Paraxylenolcarbonsäure gewonnene Condensationsproduct und unterschied sich weder in Aussehen, noch Verhalten von demselben.

Aus mehreren Darstellungen gelang es mir, genügendes Material für eine Analyse zu erhalten; sie lieferte folgende Werthe, welche auf die Formel des p. Xylenylenphylenketonoxyds stimmen: Angewendete Substanz 0,096 g, gefunden $CO_2 = 0,2843$ g, $H_2O = 0,0463$ g, entsprechend 80,1 % C und 5,35 % H; berechnet 80,4 % C und 5,4 % H.

Die Constitution des Condensationsproductes ergiebt sich aus Folgendem:



Ester. Condensationsproduct.

Die Carbonylgruppe steht zu der einen Methylgruppe in der Ortho-, zu der andern in der Parastellung.

Bei Annahme der Oxyketonconstitutionsformel mussten also die beiden p. Xylenylenphenylenketonoxyde identisch sein; in der That sind dieselben auch in Schmelzpunkt, Aussehen und Verhalten gleich. Hierin liegt zugleich der Beweis, dass die Carbolaktonconstitutionsformel unhaltbar ist; denn wenn man dieselbe gelten lässt, hätten folgende isomere Körper entstehen müssen:

Aus dem Phenylester der p Xylenolcarbonsäure:

$$\begin{array}{l} CO - C_6\,H_2(CH_3)_2 \\ \;|\qquad\; | \\ O \;\text{——}\; C_6\,H_4; \end{array}$$

aus dem p. Xylenylester der Salicylsäure:

$$\begin{array}{l} CO - C_6\,H_4 \\ \;|\qquad\; | \\ O \;\text{——}\; C_6\,H_2(CH_3)_2. \end{array}$$

Diese Körper müssten durchaus verschieden sein, da das Carbonyl in dem einen Falle mit dem Xylenylen, in dem andern mit dem Phenylen verbunden ist.

8. Condensationsproduct aus dem Phenylester der α-Oxynaphtoësäure.

Da es mir interessant erschien, auch das Verhalten des Phenylesters der α-Oxynaphtoësäure, dargestellt nach den Angaben von R. Schmitt und E. Burkard,[1]) zu untersuchen, so wurde derselbe längere Zeit im Sieden erhalten und hierauf destillirt. Eigenthümlicher Weise destillirte zunächst nur Phenol, dann stieg die Temperatur plötzlich und es ging ein in dem Retortenhals erstarrender Körper über, welcher getrennt aufgefangen wurde; er war schwer löslich in einem Gemenge von heissem Alkohol und Aether, aus welchem er beim Erkalten in langen gelblichen Nadeln auskrystallisirte.

Am besten verwendet man zu der Reindarstellung des Condensationsproductes heisses Pyridin, in welchem es sich reichlich löst und aus welchem es sich bei vorsichtigem Verdünnen mit warmem Wasser beim Erkalten in gelblich gefärbten zolllangen Nadeln ausscheidet.

Es schmilzt bei 238°, ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether; die gelb gefärbte schwefelsaure Lösung zeigt eine schwache blaugrüne Fluorescenz.

Die Thatsache, dass sich bei der Reaction nur Phenol und nicht zugleich Naphtol abgespalten hatte, liess vermuthen, dass dieselbe in einem andern Sinne verlaufen war, wie bei den übrigen Estern von *o*-Oxycarbonsäuren.

Die Analyse bestätigt diese Vermuthung, denn sie ergiebt, dass das Condensationsproduct kein Naphtylen-Phenylenketonoxyd, sondern ein Dinaphtylenketonoxyd ist.

$$CO<\begin{matrix}C_{10}H_6\\C_{10}H_6\end{matrix}>O.$$

0,224 g lieferten 0,696 g CO_2 und 0,0785 g H_2O, entsprechend 84,75 % C und 3,9 % H; die Formel verlangt 85,1 % C und 4,05 % H.

Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:

$$2C_{17}H_{12}O_3 = 2C_6H_5(OH) + CO_2 + C_{21}H_{12}O_2.$$

1) Ber. XX, 2700.

Das durch die vorliegende Untersuchung gewonnene Resultat lässt sich in Folgendem zusammenfassen:

I. Die drei untersuchten Xylenole geben durch die Anwendung der Schmitt'schen Reaction je eine Oxycarbonsäure.

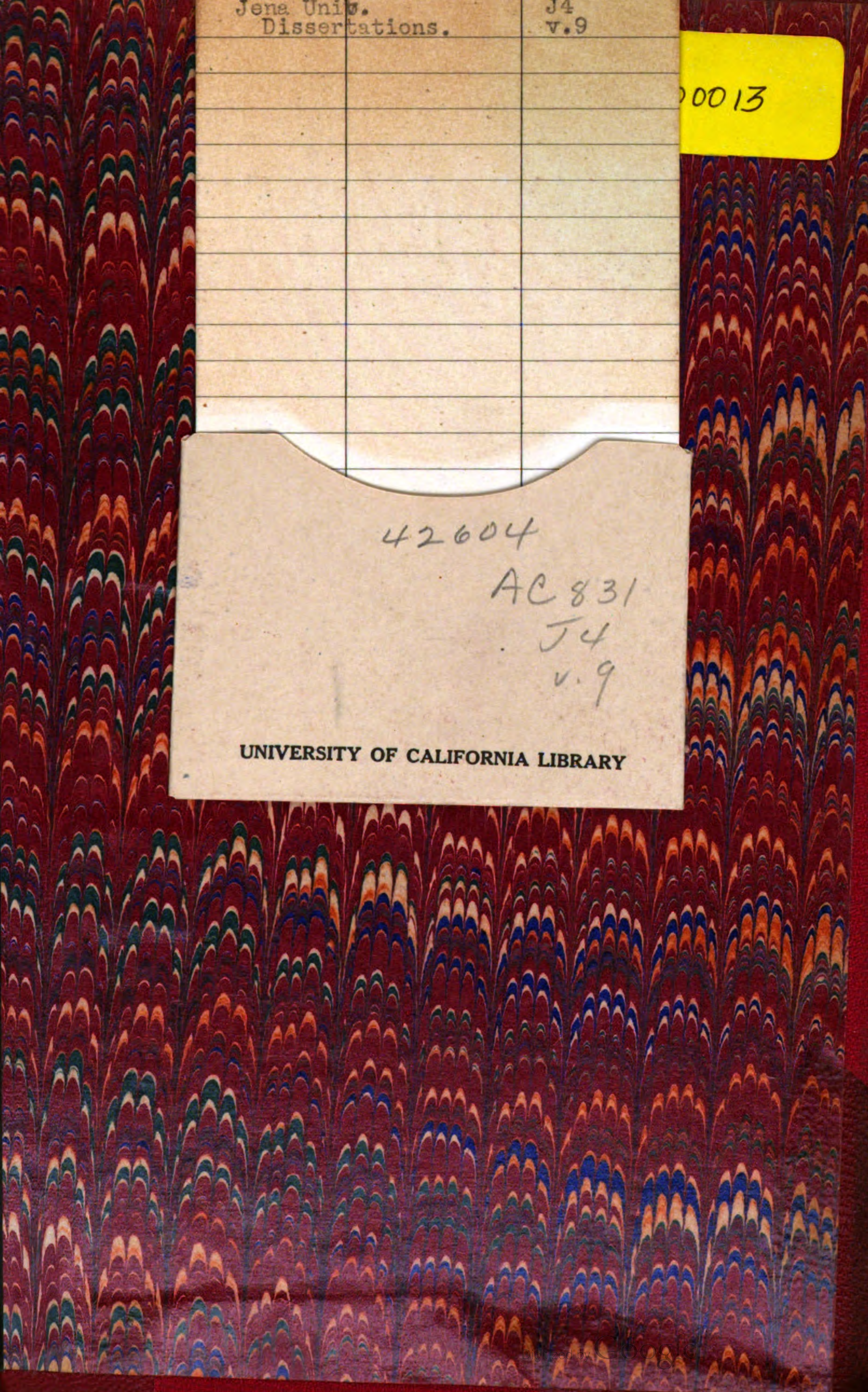
II. Diese Oxycarbonsäuren gehören der Orthoreihe an.

III. Die daraufhin untersuchten, mit Phenolen esterificirten Orthooxycarbonsäuren geben sämmtlich Condensationsproducte, welche der Euxanthongruppe angehören.

IV. Die Vergleiche der dargestellten Condensationsproducte miteinander lassen es wahrscheinlich erscheinen, dass die Körper der Euxanthongruppe Oxyketone sind.

Vorliegende Arbeit wurde ausgeführt am Polytechnikum zu Dresden im Laboratorium des Herrn Hofrath Professor Dr. Schmitt, dem ich auch an dieser Stelle für das Wohlwollen, welches mir derselbe stets entgegengebracht hat, meinen aufrichtigsten Dank ausspreche.





Jena Univ.
Dissertations.
J4
v.9
00013
42604
AC831
J4
v.9
UNIVERSITY OF CALIFORNIA LIBRARY

